11- L'AZOTE

◈ **L'AZOTE TOTAL (METHODE KJELDAHL)** **1**
◈ **L'AZOTE ASSIMILABLE (METHODE KJELDAHL MODIFIEE)** **7**

L'AZOTE TOTAL (METHODE KJELDAHL)

I. PRINCIPE

L'azote du sol se présente sous deux formes :

- ✓ l'azote organique, rencontré dans des protéines (35-50%), des acides nucléiques (3-10%), des amino-sucres (5-10%), des formes complexées avec la lignine, les microorganismes, etc..., représente plus de 95 % de l'azote total. Il n'est pas assimilable par les plantes.
- ✓ l'azote minéral, formé principalement de l'azote nitrique (présent dans le sol sous forme de nitrates) et de l'azote ammoniacal (NH^{4+}), représente la fraction directement utilisable par les plantes (azote assimilable). Cette fraction est quasi négligeable (en terme de bilan) face à l'énorme proportion de l'azote organique.

La quantité et la disponibilité des formes d'azote (et notamment de l'azote minéral) varient avec la saison et le climat, mais également en fonction du type de sol. Ainsi, dans les sols acides l'ammonium (NH^{4+}) est mieux représenté tandis que dans les sols basiques, ce sont les nitrites (NO^{2-}) et les nitrates (NO^{3-}) qui sont les plus présents.

La quantité d'azote total atteint les valeurs suivantes dans le sol, par rapport au poids sec :

sols minéraux	0.1 - 0.5 %
sols organiques	0.5 - 1.5 %
végétation	1 – 3 %
tissus animaux	4 – 10 %

II. LA METHODE KJELDAHL

La méthode "Kjeldahl", du nom de son auteur, date de 1883. Elle est basée sur une minéralisation de l'azote organique en ammonium par le mélange H_2SO_4/K_2SO_4. L'addition d'un catalyseur métallique accélère la réaction. L'ammonium est ensuite dosé par distillation en milieu alcalin suivi d'une titration acide-base ou par colorimétrie. Cette méthode dose donc la somme de l'azote organique et ammoniacal, elle ne prend pas en compte les formes nitriques.

Trois étapes jalonnent le dosage :

Minéralisation de la matière organique

Les radicaux azotés des molécules organiques sont transformés en ions ammonium (NH^{4+}) par macération dans l'acide sulfurique, à haute température et en présence de catalyseur.

La réaction est la suivante :

$NH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + 3H_2SO_4 \text{ –—> } 2CO_2 + 4H_2O + NH_3 + 3SO_2 + 2NH_3 + H_2SO_4 \text{ –-> } (NH_4)_2\,SO_4$

Distillation et piégeage de l'ammonium

En milieu basique, les ions NH^{4+} sont libérés par distillation sous forme ammoniaque (NH3) :

$$(NH_4)_2\,SO_4 + 2NaOH \text{ –—> } 2NH3 + Na2\,SO_4 + 2H2O$$

Cet ammoniac est entraîné dans une solution d'acide borique dans laquelle il reprend sa forme NH^{4+} et neutralise une partie de l'acide :

$$3NH_3 + H_3BO_3 \text{ –-> } (NH_4)_3\,BO_3$$

Titration de l'acide borique

L'acide borique neutralisé est titré par HCl 0.01 M, en présence d'un indicateur coloré, l'indicateur de Tashiro qui vire du vert au rose :

$$(NH_4)_3\,BO_3 + 3HCl \text{ ---> } 3NH4Cl + H_3BO_3$$

La quantité de HCl utilisée est proportionnelle à la quantité de NH^{4+} piégés, donc à l'azote total :

1 ml HCl 0.01 M = 0.14 mg d'azote

1) Matériel

a) Minéralisation

- ✓ Balance analytique, précision 0.0001 g
- ✓ Scrubber B-414
- ✓ Unités de digestion Büchi B-425 ou B-430 (respectivement 4 ou 8 emplacements), installées sous hotte aspirante
- ✓ Tubes à minéraliser Büchi et leurs supports
- ✓ Tubes d'aspiration des unités de distillation
- ✓ Flacon avec dispenser 10 ml (réglé sur 6 ml)
- ✓ Billes de verre
- ✓ Cylindre gradué de 100 ml
- ✓ Entonnoirs plastiques et filtres papier 512 ½ ou équivalent
- ✓ Ballons jaugés 100 ml
- ✓ Flacons plastiques 100 ml

b) Distillation et piégeage

- ✓ Pipettes jaugées de 20, 25 et 50 ml.
- ✓ Unité de distillation Büchi B-323.
- ✓ Pipette automatique de 5 ml.
- ✓ Erlenmeyers 250 ml.

c) Titration

- ✓ Titrateur Titrino avec agitateur magnétique.
- ✓ Barreaux aimantés.

2) Réactifs

a) Minéralisation

- ✓ H_2SO_4 conc., p.a.
- ✓ Pastilles Kjeldahl (catalyseur formé de K_2SO_4 qui élève le point d'ébullition et de $CuSO_4$ qui renforce l'action oxydante de l'acide sulfurique).

b) Distillation et piégeage

- ✓ Acide borique saturé (H_3BO_3): mettre de l'eau désionisée dans un bécher sur l'agitateur magnétique et ajouter de l'acide borique (H_3BO_3) en poudre jusqu'à ce que celui-ci ne se dissolve plus et forme un précipité sur le fond du récipient. Transférer dans une bouteille en verre brun. Avant utilisation, toujours vérifier la présence du dépôt d'acide borique au fond du récipient.
- ✓ Indicateur de Tashiro
- ✓ NaOH 32 %.
- ✓ Phénolphtaléine.

c) Titration

- ✓ HCl 0.01 M (Titrisol).
- ✓ Solutions tampon pH = 4.00 et pH = 7.00 à température ambiante.

3) Mode opératoire

a) Echantillon de départ

Le dosage se fait sur le sol finement broyé à l'agate ou à la pulvérisette pour le matériel végétal. La prise d'essai sera d'environ :

0.5 g pour des sols riches en matière organique (plus de 20 %) ou pour du matériel végétal
1g pour des sols à teneur moyenne en m.o. (2 à 20 %)
2g pour des sols minéraux pauvres en m.o. (< 2 % de m.o.)

b) Blancs

Remplacer la prise d'essai par de l'eau désionisée et suivre la procédure.

c) Procédure

Minéralisation

Avant de commencer la minéralisation, veuillez vérifier l'état du Scrubber. Si la couleur du liquide est bleue, vous pouvez commencer. Si la couleur du liquide est jaune-orange il faut remplacer la solution de lavage. Dans ce cas, avertir la personne responsable du labo et suivre le protocole fourni par le fabricant.

1. **Peser** exactement une prise d'essai de sol finement broyé.
2. **Noter** la masse **m, en mg**.
3. **Introduire le sol dans un tube Büchi**. Préparer aussi 1-2 tubes sans sol (blancs).
4. **Préchauffer le digesteur Büchi** sur la position 10 (5 à 10 minutes environ).
5. **Ajouter** dans chaque tube **2 billes de verre**, **1 pastille Kjeldahl, 12 ml H_2SO_4 conc**. (2 pressions sur le dispenser Socorex 10ml). **Agiter le culot afin que tout soit bien humecté,** sinon le sol non humecté risque de brûler et ne sera pas minéralisé.

Attention: pendant toutes les opérations avec l'acide sulfurique, mettre gants et lunettes et travailler sous la hotte ventilée.

6. Monter la rampe d'aspiration d'air sur les tubes.

Attention de bien pousser la gomme en arrière et d'ajuster correctement les pinces.

7. Fixer les tuyaux d'aspiration de l'air sur les tubes et relier le tuyau au Scrubber là où se trouve la →. **Enclencher la trompe à eau, allumer le Scrubber** et vérifier que le tuyau ne fasse pas de "U". Placer les échantillons dans le digesteur.
8. Surveiller l'ébullition : dès que les particules de terre déposées sur les parois du tube ont été toutes atteintes par le H_2SO_4 en ébullition (les particules noires se détachent des parois), **diminuer la température** en mettant le bouton sur la position 8.
9. Au bout **d'une heure** environ pour les sols **(2h30 pour le matériel riche en matière organique)**, le matériel devient clair (en général blanc-verdâtre pour les sols). La minéralisation est alors terminée.
10. **Arrêter le chauffage,** placer les tubes contenant les échantillons dans les supports et laisser l'aspiration d'air jusqu'à complet refroidissement (compter une heure).
11. Démonter les tubes et **ajouter** dans chacun **60 ml d'H_2O désionisée**. Agiter vigoureusement le tout afin d'éviter toute sédimentation au fond du tube.
12. Après refroidissement (1 heure environ), **filtrer** (512 1/2, ø 150 mm) le liquide sur ballon jaugé de 100 ml.

Veiller à dissoudre le culot afin de bien le rincer. Faire attention à ne pas dépasser la jauge avec le liquide de rinçage!

13. **Compléter** jusqu'au trait de jauge avec de **l'eau désionisée.**

Remarques :
Les solutions peuvent être stockées au réfrigérateur en flacon plastique de 100 ml. Attention, le stockage ne devrait toutefois pas dépasser 1 à 2 semaines. Il est possible qu'un précipité blanchâtre apparaisse soit après minéralisation, soit pendant le stockage des solutions. Il s'agit de gypse ($CaSO_4$), qui se forme si le sol est très calcaire.

Distillation et piégeage

La distillation se fait à l'aide de l'appareil Büchi B-323 dont le mode d'emploi simplifié (mise en marche, distillation et arrêt de l'appareil) se trouve dans le tiroir en dessous de l'appareil.

La marche générale pour le dosage des différentes formes de l'azote minéral dans les sols est décrite ci-après.

1. Dans un **erlenmeyer de 250 ml**, déposer **5 ml H_3BO_3** saturé et quelques gouttes d'indicateur **Tashiro** (la solution doit prendre une légère coloration violacée. Un virage au bleu ou au vert indique un récipient sale !). **Ajouter 45 ml d'H_2O** désionisée (2 pressions sur le dispenseur).
2. Placer l'erlenmeyer sur la droite de l'appareil de manière **à récolter le distillat** (le tuyau découlement du distillat doit tremper dans la solution acide).
3. Introduire **50 ml de l'échantillon** à analyser dans un tube à distiller Büchi, en y ajoutant quelques gouttes de **phénolphtaléine**.
4. **Placer** correctement **le tube** sur l'appareil pousser l'étrier de serrage rapide vers le haut, introduire le tube et bien l'enfoncer, repousser l'étrier du serrage rapide vers le bas.
5. Fermer la porte de sécurité et presser la touche **"Start"**.
6. La séquence suivante se déroule alors **automatiquement** :
   - ✓ Ajout de 20 ml d'H_2O à l'échantillon et ajout de 30 ml de NaOH à l'échantillon

   A ce niveau, il faut vérifier qu'après l'introduction de NaOH dans le tube Büchi, la solution vire de façon marquée vers le rose fuchsia. Le milieu est alors basique.

   Si tel n'est pas le cas, la quantité de NaOH ajoutée par l'appareil selon le réglage de base préétabli est trop faible. Il faut donc en ajouter en appuyant sur la touche NaOH du panneau de réglages jusqu'à ce que la couleur rose apparaisse. Si la situation se répète pour l'échantillon suivant, il faudra changer ce paramètre en se reportant aux instructions du mode d'emploi simplifié de l'appareil.

   - ✓ La distillation s'enclenche après une pause de 2 secondes et dure 5 minutes.
   - ✓ La solution colorée contenue dans l'erlenmeyer doit passer peu à peu du violet au vert au fur et à mesure de l'arrivée de NH_3.

7. L'appareil s'arrête automatiquement quand le temps de distillation fixé s'est écoulé. **Attendre** cependant que l'affichage **"Wait"** s'éteigne, puis ouvrir la porte de sécurité. **Retirer le tube** à distiller avec la pince ou le gant de caoutchouc prévus à cet effet, car il a été chauffé par la distillation.
8. Si l'on a choisi l'option "Aspiration", l'échantillon est aspiré automatiquement ; dans le cas contraire, il faut **vider le tube** et le rincer à l'eau désionisée.
9. **Retirer l'erlenmeyer de 250 ml** et le placer sur l'agitateur en vue de la titration.
10. Suivre la procédure **d'arrêt de l'appareil** en veillant notamment à remettre sur les plates-formes un tube et un erlenmeyer remplis avec de l'eau désionisée.

Titration

Les titrations se font à l'aide du Titrino 702 Référez-vous aux modes d'emploi de ces appareils pour la suite des opérations.

Veiller cependant à bien remplir le Dosimat avec une solution de HCl 0.01 M.

1. Mettre un barreau magnétique dans l'erlenmeyer et le placer sur l'agitateur magnétique.

2. Titrer jusqu'au pH 4.65.

Noter le volume V de HCl utilisé en ml.

4) Récupération

Vider les échantillons à l'évier sous flux d'eau important.

5) Calculs

Avec:
m = masse de la terre sèche, en g *(corrigée par l'humidité résiduelle)*.
Vo = volume HCl 0.01 M, en ml, utilisé pour le blanc
V = volume HCl 0.01 M, en ml, utilisé pour l'échantillon de sol
d = facteur de dilution
e = facteur d'équivalence (1 ml d'HCl 0,01N = 0,00014g N)

L'azote total est donné par :

$$N_{tot}\ (\%) = \frac{(V - V_0) \times e \times d}{m} \times 100$$

Dans notre cas, on a pris 50 ml de la solution de départ jaugée à 100 ml. Le facteur de dilution est donc de 100/50 = **2**.

$$N_{tot}\ (\%) = \frac{(V - V_0) \times 0.00014 \times 2}{m} \times 100$$

L'azote total est donné en % (g /100 g) du poids sec de terre. On précise en général 2 chiffres après la virgule.

5) Limites et avantages de la méthode

La méthode "Kjeldahl" a le désavantage de ne pas prendre en compte les formes nitriques sauf si l'on ajoute, à la minéralisation, un réducteur tels que l'alliage de Devarda (Al/Cu/Zn) ou l'acide salicylique. Bien qu'elle ne libère que difficilement l'azote contenu dans les hétérocycles, la minéralisation de Kjeldahl reste bien adaptée à l'analyse des sols, mais aussi des plantes et des eaux, en raison du faible pourcentage de ce type d'azote dans ces milieux.

L'AZOTE ASSIMILABLE (METHODE KJELDAHL MODIFIEE)

I. PRINCIPE

1) Formes de l'azote assimilable

L'azote du sol se présente sous deux formes :

- ✓ l'azote organique, rencontré dans des protéines (35-50%), des acides nucléiques (3-10%), des amino-sucres (5-10%), des formes complexées avec la lignine, les microorganismes, etc..., représente plus de 95 % de l'azote total. Il n'est pas assimilable par les plantes.
- ✓ l'azote minéral, formé principalement de l'azote nitrique (présent dans le sol sous forme de nitrates) et de l'azote ammoniacal (NH^{4+}), représente la fraction directement utilisable par les plantes (azote assimilable). Cette fraction est quasi négligeable (en terme de bilan) face à l'énorme proportion de l'azote organique.

Malgré leur faible représentation dans les solums, les formes ammoniacale et nitrique sont directement disponibles et assimilables pour les végétaux. Leur dosage permet ainsi d'évaluer la fertilité du sol dans son entier ou de chacun de ses différents horizons.

Les sels ammoniacaux et les nitrates présents dans le sol proviennent de l'activité des bactéries du sol. Il est par conséquent indispensable d'effectuer les dosages sur de la terre fraîchement prélevée et conservée dans son humidité normale (sauf cas contraires indiqués dans la note en bas de protocole).

En général, l'azote ammoniacal est retenu sous forme échangeable sur les colloïdes argileux. Sa présence est accrue dans les sols acides tandis que les nitrates sont plus facilement solubles et présent préférentiellement dans les sols riches en bases.

II. LA METHODE

Le dosage est effectué en trois étapes :

Extraction de l'ammonium et des nitrates

Une solution saline (comme le chlorure de potassium) est utilisée pour déplacer les ions ammonium (NH_4^+) fixés sur le complexe argilo-humique et pour faire passer les nitrates (NO_3^-) à l'état dissous.

Distillation et piégeage

L'azote ammoniacal et l'azote nitrique sont distillés successivement sur la même prise d'essai.

En milieu basique, les ions NH_4^+ sont libérés par distillation sous forme d'ammoniac NO_3^-.

$$(NH_4)_2\,SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2NH_3 + Na_2\,SO_4 + 2H_2O$$

Cet ammoniac est entraîné dans une solution d'acide borique dans laquelle il reprend sa forme NH^{4+} et neutralise une partie de l'acide :

$$3NH_3 + H_3BO_3 \rightarrow (NH_4)_3\,BO_3$$

Lorsque le piégeage de l'ammonium est terminé, on ajoute à l'échantillon un réducteur (alliage de DEVARDA (Al/Cu/Zn) ou acide salicylique) qui réduit l'azote nitrique en azote ammoniacal.
On procède alors à une nouvelle distillation, selon un procédé identique à la première, tout en récupérant la fraction dans un nouveau contenant.

Titration

L'acide borique neutralisé est titré par HCl 0.01 M, en présence d'un indicateur coloré, l'indicateur de Tashiro qui vire du vert au rose lorsque le milieu devient acide:

$$(NH_4)_3\,BO_3 + 3HCl \dashrightarrow 3NH_4Cl + H_3BO_3$$

La quantité de HCl utilisée est proportionnelle à la quantité de NH^{4+} piégés, donc à l'azote total :

1 ml HCl 0.01 M = 0.14 mg N

1) Matériel

a) Extraction de l'ammonium et des nitrates

- ✓ Balance analytique, précision 0.0001 g.
- ✓ Flacons à centrifuger de 250 ml
- ✓ Cylindres gradués de 100 ml et de 50 ml
- ✓ Agitateur rotatif
- ✓ Centrifugeuse
- ✓ Entonnoir plastique et filtre papier 512 ½ ou équivalent,
- ✓ Flacon plastique 250 ml pour stockage de l'extrait

b) Distillation et piégeage

- ✓ Unité de distillation Büchi B-323
- ✓ Tubes Büchi
- ✓ Pipettes jaugées de 20 ml, 25 ml et 50 ml
- ✓ Pipette Socorex 5 ml
- ✓ Pipette pasteur
- ✓ Spatule pour Devarda
- ✓ 2 Erlenmeyers 250 ml

c) Titration

- ✓ Titrateur Titrino 702.
- ✓ Agitateurs magnétiques

2) Réactifs

a) Extraction de l'ammonium et des nitrates

KCl 15 % (poids/volume), soit 15 g de KCl pour 100 ml d'eau désionisée. *La dissolution du KCl est endothermique. Il convient d'attendre que le mélange soit revenu à température ambiante avant de faire la jauge.*

b) Distillation et piégeage

- ✓ NaOH 32 %.
- ✓ Phénolphtaléine
- ✓ Acide borique saturé (H_3BO_3)
- ✓ Alliage selon DEVARDA
- ✓ Indicateur de Tashiro (formé de 1 partie de rouge de méthyle à 0.2 % dans l'alcool et de 3 parties de vert de bromocrésol à 0.1 % dans l'alcool).

c) Titration

- ✓ HCl 0.01 M (titrisol)

Solutions tampon pH = 4.00 et pH = 7.00. *Ces solutions étant conservées au réfrigérateur, il faut les en sortir suffisamment à l'avance afin de régler le pH-mètre à température ambiante.*

3) Mode opératoire

a) Echantillon de départ

Le dosage se fait en principe sur sol frais dès son arrivée du terrain. Pour les autres cas, voir les notes en fin de protocole.
Etant donné que les résultats sont exprimés en % de la terre séchée à 105 °C, il est nécessaire d'effectuer en parallèle le dosage du taux d'humidité de l'échantillon.
La prise d'essai est de 25 g de sol frais ou 15 g de sol séché à l'air

b) Blancs

Remplacer la prise d'essai par de l'eau désionisée et suivre la procédure.

b) Procédure

Extraction de l'ammonium et des nitrates

1. **Peser** une prise d'essai.
2. **Noter** précisément la masse **m, en g.**
3. Mettre la prise d'essai dans **un flacon à centrifuger de 250 ml** et y **ajouter 100 ml de KCl 15 %**.
4. Mettre à l'**agitateur rotatif** pendant **1 heure.**
5. **Centrifuger** (dans la petite centrifugeuse) à 3'000 t/mn pendant 10 minutes.
6. **Filtrer** le surnageant sur ballon jaugé de 250 ml (filtres 512 1/2, ø 150 mm).
7. Reprendre le culot avec **50 ml de KCl 15 %.**
8. Mettre à **agiter** pendant **30 minutes** à l'agitateur rotatif.

9. **Centrifuger** (dans la petite centrifugeuse) à 3'000 t/mn pendant 10 minutes.
10. **Filtrer** le surnageant sur le même filtre.
11. **Jauger** à 250 ml.
12. **Stocker** en flacon plastique de 250 ml en vue de la distillation, au réfrigérateur. Le stockage des solutions d'extraction ne devrait toutefois **pas dépasser 7 jours**.

Traiter de même un ou deux blancs qui suivront les mêmes traitements que les échantillons.

Distillations et piégeages

La distillation se fait à l'aide de l'appareil Büchi B-323 dont le mode d'emploi simplifié (mise en marche, distillation et arrêt de l'appareil) se trouve dans le tiroir en dessous de l'appareil.

La marche générale pour le dosage des différentes formes de l'azote minéral dans les sols est décrite ci-après.

1. Préparer **deux erlenmeyer de 250 ml** de la façon suivante: déposer **5 ml H_3BO_3** saturé et quelques gouttes de l'indicateur **Tashiro** (la solution doit prendre une légère coloration violacée. Une couleur bleue ou verte indique un verre sale !) puis ajouter **45 ml d'H_2O désionisée.**
2. Placer un erlenmeyer sur l'appareil de manière à **récolter le distillat** (le tuyau découlement du distillat doit barboter dans la solution l'acide).
3. Introduire **50 ml de l'échantillon** à analyser dans un **tube à distiller Büchi**, en y ajoutant quelques gouttes de **phénolphtaléine.**
4. **Placer** correctement le **tube sur l'appareil** : pousser l'étrier de serrage rapide vers le haut, introduire le tube et bien l'enfoncer, repousser l'étrier du serrage rapide vers le bas. Fermer la porte de sécurité.
5. Modifier les réglages de l'appareil de la façon suivante:
   - ✓ ajout de 10 ml H_2O désionisée
   - ✓ ajout de 15 ml NaOH 32 %
   - ✓ attente de 2 secondes
   - ✓ distillation de 5 minutes

   Attention: il est impératif de ne pas choisir l'option aspiration afin que l'échantillon ne soit pas aspiré automatiquement après la distillation (en vue de la 2e distillation)!

6. Presser la touche **"Start"**.
7. La séquence suivante se déroule alors automatiquement :

   - ✓ ajout d'H_2O à l'échantillon
   - ✓ ajout de NaOH à l'échantillon

   A ce niveau, il faut vérifier qu'après l'introduction de NaOH dans le tube Büchi, la solution vire de façon marquée vers le rose. Le milieu est alors basique.

   Si tel n'est pas le cas, la quantité de NaOH ajoutée par l'appareil selon le réglage de base préétabli est trop faible. Il faut donc rajouter du NaOH en appuyant sur le bouton correspondant.

   - ✓ La distillation s'enclenche ensuite.

   Dans cette phase, l'ammonium est extrait sous forme de NH3, puis piégé par l'acide borique. La solution colorée contenue dans l'erlenmeyer doit alors passer du violet au vert.

8. L'appareil s'arrête automatiquement quand le temps de distillation fixé s'est écoulé. **Attendre** cependant que l'affichage **"Wait"** s'éteigne, puis **ouvrir la porte** de sécurité.
9. **Retirer l'erlenmeyer** de 250 ml et le placer sur l'agitateur en vue de la titration.
10. **Retirer le tube à distiller** avec la pince prévu à cet effet car il a été chauffé par la distillation et y **ajouter** une pointe de spatule de l'alliage **Devarda**.
11. **Replacer** rapidement **le tube** dans l'unité de distillation car la réaction est immédiate et produit de la mousse.
12. **Placer le second erlenmeyer** sur l'appareil.
13. **Modifier les réglages** des paramètres **de l'appareil** de la façon suivante:
    - ✓ ajout de 0 ml H_2O désionisée
    - ✓ ajout de 0 ml NaOH 32 %
    - ✓ attente de 2 secondes
    - ✓ distillation de 5 minutes

    Attention: il est impératif de ne pas choisir l'option aspiration afin que l'échantillon ne soit pas aspiré automatiquement après la distillation (récupération du Devarda)!

14. **Procéder à une seconde distillation.** Cette fois-ci, ce sont les nitrates (sous forme de NH_4) qui seront récupérés dans l'acide borique. Attention: si la solution dans le tube se décolore, il faut rajouter manuellement du NaOH, jusqu'à coloration rose soutenue.
15. **Suivre la procédure d'arrêt de l'appareil** en veillant notamment à remettre un tube et un erlenmeyer remplis avec de l'eau désionisée.

Titration

Les titrations se font à l'aide du titrateur Titrino 702 Référez-vous aux modes d'emploi de ces appareils pour la suite des opérations.
Veiller cependant à bien remplir le Dosimat avec une solution de HCl 0.01 M.

1. Mettre **un barreau magnétique** dans l'erlenmeyer et le placer sur l'agitateur magnétique.
2. **Titrer** jusqu'au **pH 4.65**.
3. Noter les **volumes V1 (ammonium) et V2 (nitrates) de HCl, en ml**.

4) Récupération

L'alliage selon Devarda contient des métaux lourds! Il convient donc de ne pas aspirer le contenu du tube Büchi lors de la seconde distillation. Après refroidissement, le contenu du tube est filtré sur filtre 17 1/2. Le filtrat est récupéré dans le bidon des acides/bases et l'alliage est stocké dans une boîte prévue à cet effet sous la hotte du local borgne puis amené au magasin de chimie.

5) Calculs

Avec:

m= masse de la terre sèche, en g *(corrigée par l'humidité résiduelle)*.
Vo= volume HCl 0.01 M, en ml versé pour le blanc
V1= volume HCl 0.01 M, en ml versé pour doser l'ammonium
V2= volume HCl 0.01 M, en ml versé pour doser les nitrates
d= facteur de dilution
e= facteur d'équivalence (1 ml d'HCl 0,01N = 0,00014g N)

L'azote ammoniacal et l'azote nitrique sont donnés par :

$$NH_4^+ (\%) = \frac{(V1 - V_0) \times e \times d}{m} \times 100$$

et

$$NO_3^- (\%) = \frac{(V2 - V_0) \times e \times d}{m} \times 100$$

Dans notre cas, on a pris 50 ml de la solution de départ jaugée à 250 ml. Le facteur de dilution est donc de 250/50 = **5**

$$NH_4^+ (\%) = \frac{(V - V_0) \times 0.00014 \times 5}{m} \times 100$$

$$NO_3^- (\%) = \frac{(V - V_0) \times 0.00014 \times 5}{m} \times 100$$

5) Notes

Le dosage des formes assimilables de l'azote se fait en principe sur le sol fraîchement prélevé. Cependant, il est possible d'analyser également un sol séché à l'air. A cet effet, voir les remarques du chapitre Incubation des échantillons de sol dans une atmosphere saturée en eau.

Pour évaluer la dynamique de l'azote ammoniacal et de l'azote nitrique dans le sol, on peut ensuite réhumidifier le sol et l'incuber à température ambiante et humidité proche de la saturation (voir chapitre Incubation des échantillons de sol dans une atmosphere saturée en eau.)

Pour éviter de trop grandes variations de la teneur en azote assimilable dans l'intervalle de temps qui sépare le prélèvement du dosage, il est recommandé de transporter les échantillons dans des emballages fermés hermétiquement et placés dans des bacs réfrigérés.

La teneur en azote minéral du sol peut varier énormément en un même point d'une période à une autre de l'année puisqu'elle dépend essentiellement de l'activité microbienne du sol.

Les résultats sont exprimés en % par rapport à la terre séchée à 105 °C. Il est par conséquent indispensable de mesurer, en parallèle à l'analyse de l'azote assimilable, le taux d'humidité du sol utilisé.